

УДК 546.883:546.719 +547-386

ПОЛУЧЕНИЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ (Ta, Re) БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МАТРИЦАХ γ -Al₂O₃ И TiO₂**Е.С. Куликова^{1,@}, аспирант, Д.В. Дробот¹, заведующий кафедрой, А.В. Чистяков², старший научный сотрудник, М.В. Цодиков², профессор**

¹Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, 119571 Россия

²Лаборатория «Каталитических нанотехнологий», Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

@Автор для переписки, e-mail: lizchkakul@mail.ru

Получен оксометилатный комплекс тантала и рения Ta₄O₂(OCH₃)₁₄(ReO₄)₂ из метилата тантала состава Ta₂(OMe)₁₀ и Re₂O₇, который использован для получения катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов на основе γ -Al₂O₃ и TiO₂, полученного методом сверхкритического флюидного антисольвентного осаждения (SAS). Образцы TiO₂ охарактеризованы совокупностью методов (ДТА, ДСК, РФА) и показано, что отжиг при 340°C позволяет получать TiO₂ анатазной модификации, который может служить матрицей для нанесения активных компонентов катализаторов. Выявлено различие результатов у неотожженных и отожженных образцов после проведения ДТА в атмосфере кислорода и ДСК – в атмосфере гелия. Показано, что катализатор Ta-Re/Al₂O₃ позволяет превращать этанол и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды C₃–C₁₁. Установлено, что оптимальное содержание глицерина составляет 20% об., что обеспечивает снижение выхода тупиковой этан-этиленовой фракции и увеличение выхода целевой фракции углеводородов. Предложена принципиальная технологическая схема получения активных компонентов катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов.

Ключевые слова: оксометилатный комплекс тантала и рения, электрохимический синтез, кросс-конденсация, восстановительная дегидратация спиртов, SAS-технология, алкоксид, метилат тантала, диоксид титана.

OBTAINING ACTIVE COMPONENTS (Ta, Ra) OF BIMETALLIC CATALYSTS ON γ -Al₂O₃ AND TiO₂ MATRICES**E.S. Kulikova^{1,@}, D.V. Drobot¹, A.V. Chistyakov², M.V. Tsodikov²**

¹Moscow Technological University (Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571 Russia

²A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAN, Moscow, 119991 Russia

@Corresponding author e-mail: lizchkakul@mail.ru

Tantalum methylate of general formula Ta₂(OMe)₁₀ was synthesized by electrochemical synthesis as a precursor for obtaining oxomethylate complexes of tantalum and rhenium. The complex is used to prepare catalysts in reactions of cross-condensation and reductive dehydration of alcohols. The catalysts are based on γ -Al₂O₃ and TiO₂. Ultradisperse and nanosized TiO₂ is obtained by the supercritical fluid technology. The sample is characterized by different methods (DTA, XRD, DSC). It is shown that annealing at 340°C allows obtaining anatase modification of TiO₂ with a

specific surface of 27.3 sq.m/g which can serve as a matrix for drawing active components of catalysts. It is shown that the Ta-Re/ Al_2O_3 catalyst allows transforming ethanol and mixtures of ethanol with glycerin into aliphatic hydrocarbons $\text{C}_3\text{-C}_{11}$. A technological scheme for obtaining active components of the catalysts for cross-condensation and reductive dehydration of alcohols is suggested.

Keywords: tantalum and rhenium oxomethylates complex, electrochemical synthesis, cross-condensation, reductive dehydration of alcohols, SAS-technology, alkoxide, tantalum methoxide, titanium dioxide.

Введение

Сегодня до 84% моторных топлив производятся из различных углеводов [1]. Эта ситуация сохранится в течение ближайшего десятилетия. Оценки запасов углеводов, пригодных для промышленного использования, существенно разнятся. Однако во всех случаях такое положение порождает необходимость вовлечения в сферу промышленного использования возобновляемых источников энергии [2].

Перспективным возобновляемым сырьем является биомасса. Суммарное количество биомассы, покрывающей землю, 800 млрд. т, в том числе, возобновляемая биомасса 200 млрд. т [3, 4]. Одним из наиболее распространенных первичных продуктов разложения биомассы является биоэтанол, который не может быть использован напрямую. Для получения необходимых топливных углеводов либо нефтехимических субстратов из биоэтанола с помощью реакций кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов применяют нанокompозитные каталитические материалы [5]. Кросс-конденсация между спиртами является перспективным направлением получения предшественников качественных добавок к моторному топливу [6].

Комплексы d-элементов и сами металлы легко взаимодействуют с молекулярным водородом, активируя его для реакций гидрирования/дегидрирования. Именно поэтому переходные металлы используются как катализаторы реакций гидрирования/дегидрирования [7, 8]. Кроме того, в связи с увеличившимся потреблением рения в качестве катализатора необходимо развить методы, которые бы позволили улучшить каталитическую активность за счет внедрения других металлов в матрицу. Одним из наиболее перспективных направлений для решения этой проблемы является алкоксотехнология, в рамках которой можно получать материалы с заданными свойствами и составом [9, 10]. Алкоксиды переходных металлов могут быть использованы в качестве прекурсоров для нанокompозитных каталитических материалов.

Цель настоящей работы состояла в получении биметаллического метилата рения и тантала с последующим нанесением на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и на TiO_2 , полу-

ченного методом SAS (Supercritical Anti-Solvent), для использования в качестве катализаторов в реакциях кросс-конденсации и восстановительной дегидратации спиртов, позволяющих получать моторные топлива или присадки к ним.

Экспериментальная часть

В качестве прекурсора использовали оксометилатный комплекс тантала и рения $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{14}(\text{ReO}_4)_2$, который получали из метилата тантала состава $\text{Ta}_2(\text{OMe})_{10}$ и Re_2O_7 .

Метилат тантала синтезировали электрохимическим методом, описанным в работах [11, 12], с использованием ячейки без разделения анодного и катодного пространств и электродов: (-) катод – платина, (+) анод – тантал. На стадии получения метилатов использовали следующие материалы и реактивы: металлические пластины тантала (чистота 99.9%) и платины (чистота 99.9%), металлическая стружка магния (чистота 95%), метанол (Merck KgaA, чистота $\geq 99.5\%$, х.ч.), водный раствор аммиака (ГОСТ 24145 – 80, о.с.ч.), хлорид лития (Merck KgaA, ч.). Из-за повышенной чувствительности метилатов к влаге метанол осушали нагреванием с металлической стружкой магния [13]. Конечное содержание воды составило менее 0.01%. Хлорид лития для проведения электролиза в спиртовых средах обезвоживали по методике, описанной в работе [14]. Хлорид лития впоследствии удаляли гексаном (ТУ 2631–006–29483781–2008, х.ч.).

Оксид рения(VII) получали из металлического порошка рения (чистота 99.9%) при нагревании в токе кислорода при 400°C.

Синтез оксометилатного комплекса тантала и рения состава $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{14}(\text{ReO}_4)_2$ осуществляли в «сухом» боксе. Порошок $\text{Ta}_2(\text{OCH}_3)_{10}$ растворили в 25 мл обезвоженного толуола, и к полученному раствору добавили порошок оксида рения(VII). Массу порошка Re_2O_7 взяли из массового соотношения Ta:Re=4:1. Смесь при постоянном перемешивании выдержали при комнатной температуре (21°C) в течение 5 мин и при 35°C – в течение 45 мин, после чего кипятили с обратным холодильником в течение 8 мин, но без перемешивания. Полученный комплекс идентифи-

цировали методами РФА и ИК-спектроскопии [11, 15].

В качестве одного из носителей служил TiO_2 двух типов, который получали методом SAS (Supercritical Anti-Solvent). Сверхкритическое антисольвентное флюидное осаждение проводили на лабораторной системе диспергирования, модель SAS-50 (Thar Technologies, США). Рабочее давление 10–20 МПа, температура системы 80°C, скорость потока СК-CO_2 5 г/мин, скорость подачи раствора в реактор 45 мл/мин [16, 17]. Отличие образцов состояло в том, что второй образец после получения отжигали при 340°C. Полученные образцы исследовали методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа, их состав устанавливали методом химического элементного анализа и измеряли удельную поверхность.

Раствор оксометилатного комплекса тантала и рения $\text{Ta}_4\text{O}_2(\text{OCH}_3)_{14}(\text{ReO}_4)_2$ в толуоле наносили на матрицу TiO_2 методом опрыскивания.

Другим носителем выступал $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на который оксометилатный комплекс наносили пропиткой по влагоемкости [18].

Испытания катализатора Re-Ta на матрице

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ проводили в Институте нефтехимического синтеза РАН в проточно-циркуляционной установке, представленной на рис. 1.

Анализ TiO_2 на содержание C, H выполняли на приборе Heraeus *CHN-O-RAPID*. Содержание металла в алкоксиде тантала определяли гравиметрическим методом [19]. Дифференциально-термический анализ (ДТА) [20] проводили на дериватографе Q-1500 D (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey; MOM, Венгрия). Рентгенофазовый анализ (РФА) [21] выполняли на дифрактометре Shimadzu XDR 6000 (излучение CuK_α , вращение образца, непрерывный (1 град/мин), пошаговый (шаг 0.02°, экспозиция 10 с) режимы в интервале углов 2Θ 10°–60°). При идентификации фаз использовали картотеку ICDD – JCPDS. ИК-спектры [22] суспензий в вазелиновом масле между пластинами KBr регистрировали на приборе EQUINOX 55 Bruker Germany. Определение ТГ-ДСК образцов проводили с помощью синхронного термоанализатора с платиновой печью STA 449 F1 Jupiter® фирмы "Netzsch-Geratebau GmbH", Германия. Анализ полученных данных проводили помощью программы Netzsch Proteus Analysis v.5.2.1.

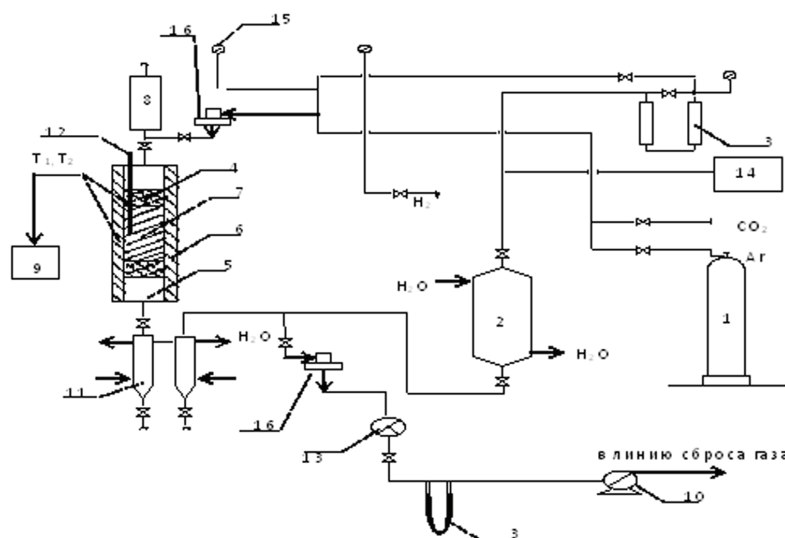


Рис 1. Схема проточно-циркуляционной установки для изучения реакции восстановительной дегидратации спиртов: 1 – газовый баллон, 2 – газовый циркуляционный насос, 3 – реометры, 4 – слой насадки, 5 – реактор, 6 – электрическая печь, 7 – слой катализатора, 8 – жидкостной насос, 9 – регулятор температуры, 10 – газовый счетчик, 11 – охлаждаемые газосепараторы, 12 – капилляр с термопарой, 13 – трехходовой кран, 14 – блок управления, 15 – датчик давления, 16 – регуляторы давления.

Результаты и их обсуждение

Диоксид титана получали с использованием SAS-технологии и исследовали методами термогравиметрического и рентгенофазового анализа. На рис. 2 представлена термогравитограмма синтезированного диоксида титана. Выявлено наличие двух эндотермических ($T=35^\circ\text{C}$, $T=230^\circ\text{C}$) и одного экзотермического ($T=370^\circ\text{C}$). Эндо-эффекты могут быть связаны с процессом дегидратации, а также с уда-

лением органических составляющих. Экзотермический эффект при 370°C обусловлен, вероятнее всего, процессом кристаллизации полученного диоксида титана. Потери массы образца связаны с удалением оставшейся после проведения синтеза органической фазы. Убыль массы образца составляет 8.0% мас. от исходной.

Рентгенофазовый анализ показал, что синтезированный диоксид титана является рентгеноаморфным. Другой образец диоксида титана, полученный

тем же методом и при тех же условиях отожгли при 340°C и сняли его рентгенограмму (рис. 3). Модифи-

кация диоксида титана – анатаз, со следующими параметрами решетки: $a=3.785(3)$; $c=9.484(3)$.

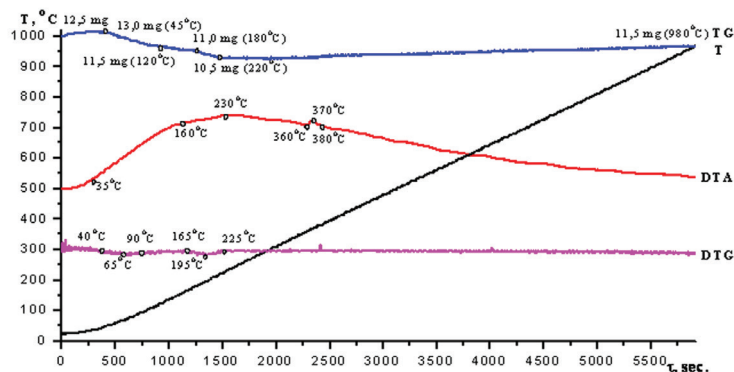


Рис. 2. Термогравитогамма диоксида титана, полученного методом SAS.

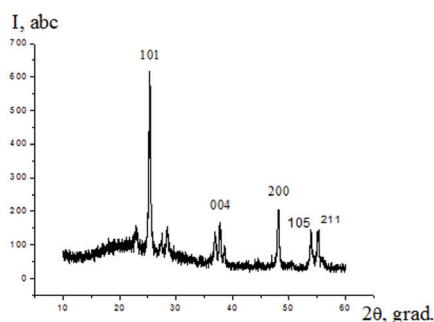
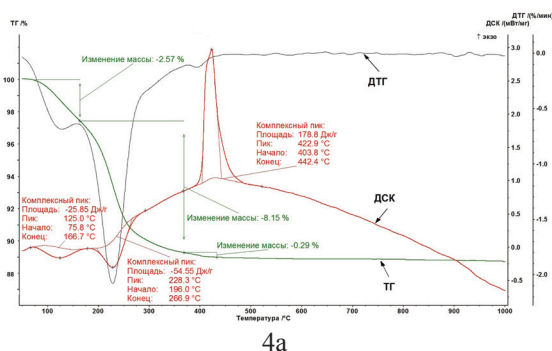


Рис. 3. Результаты рентгенофазового анализа отожженного при 340°C диоксида титана.

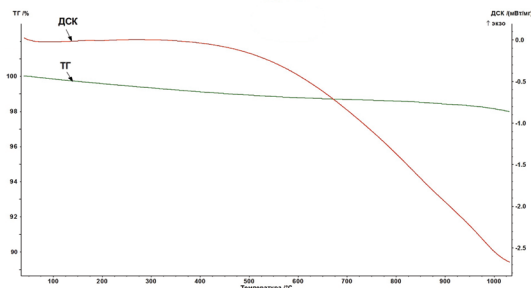
Для образцов диоксида титана получали кривые ТГ-ДТГ-ДСК в атмосфере гелия.

На кривой ДСК обнаружены два эндотермических эффекта (в интервале температур 40–300°C), связанные с испарением адсорбционной влаги и связующего компонента. При дальнейшем повышении температуры, в интервале 400–450°C, возникает экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации диоксида титана (рис. 4а).

У отожженного образца тепловых эффектов не обнаружено (рис. 4б).



4а



4б

Рис. 4. Кривые ТГ-ДТГ-ДСК: а) для диоксида титана, полученного методом SAS, б) для образца, отожженного при 340°C.

По данным химического анализа, найдено для диоксида титана, полученного методом SAS, % мас: 4.3 С, 0.85 Н, а для образца, отожженного при 340°C, % мас: 3.9 С, 0.78 Н.

Наличие углерода и водорода в полученных оксидах может быть обусловлено присутствием в них незначительного количества неразложившегося прекурсора либо сорбцией продуктов реакции и паров воды.

Для обоих образцов измерили удельную поверхность, размер частиц, объем пор. Основные характеристики представлены в табл. 1.

Предварительно взвешенный носитель, в нашем случае это диоксид титана двух видов – отожженный и неотожженный, опрыскивали раствором оксометилатно-

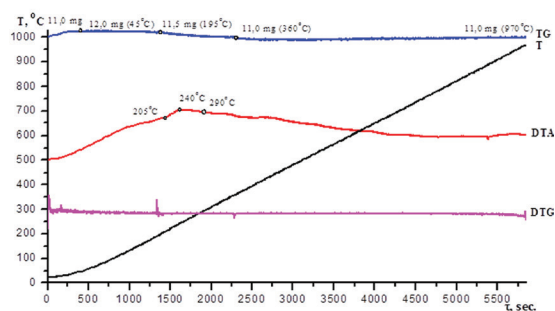
го комплекса тантала и рения в толуоле. В дальнейшем неотожженный и пропитанный образец диоксида титана – образец 1, а отожженный и пропитанный – образец 2.

После опрыскивания наблюдался прирост в массе, для образца 2 он составил 0.0388 г, а для образца 1 – 0.0238 г.

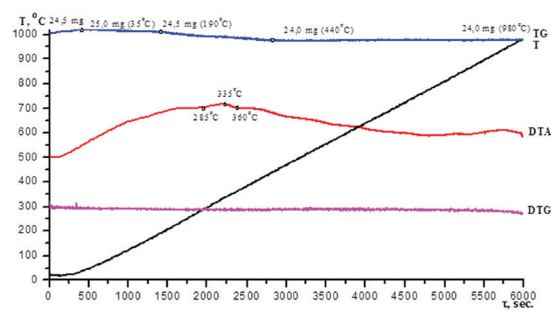
Термогравитогаммы образцов диоксида титана после нанесения синтезированного комплекса приведены на рис. 5.

У образца 1 при 240°C наблюдается экзотермический эффект, связанный с началом процесса кристаллизации диоксида титана (рис. 5а).

У образца 2 тот же эффект наблюдался при 335°C (рис. 5б).



5a



5б

Рис. 5. Термогравитогаммы диоксида титана, пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re:

а) TiO_2 неотожженный (образец 1), б) TiO_2 - отожжен при 340°C (образец 2).Таблица 1. Характеристики удельная поверхность TiO_2

Характеристика	Единицы измерения	Образцы TiO_2	
		TiO_2 , полученный методом SAS	TiO_2 , отожженный при 340°C
Удельная поверхность по БЭТ, АБЭТ	$\text{м}^2/\text{г}$	209.1	27.3
Константа уравнения БЭТ, СБЭТ	-	-62	43
Удельная поверхность по сравнительному методу, АСМ	$\text{м}^2/\text{г}$	19.6	28.8
Объем нанопор (диаметр менее 100 нм)	$\text{см}^3/\text{г}$	0.129	0.03
Объем ультрамалых пор (диаметр менее 2 нм)	$\text{см}^3/\text{г}$	0.075	0.007
Средний размер частиц	нм	27	18

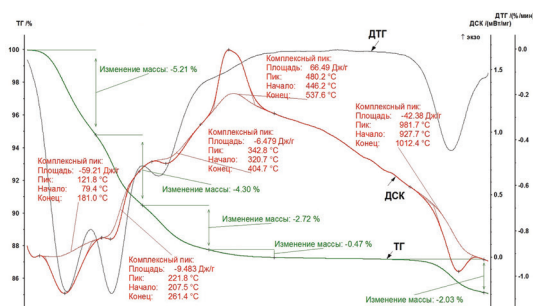
Для обоих образцов определены величины удельной поверхности. Для образца 2, в котором диоксид титана был отожжен, размер удельной поверхности составил $3.3 \text{ м}^2/\text{г}$ в случае первого измерения и $3.7 \text{ м}^2/\text{г}$ при повторном измерении. Для неотожженного образца 1 первое измерение дало $45.4 \text{ м}^2/\text{г}$, а второе – $45.2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Полученные данные позволяют полагать, что оксометилатный комплекс тантала и рения занял место в свободных порах диоксида титана, вследствие чего удельная поверхность уменьшилась.

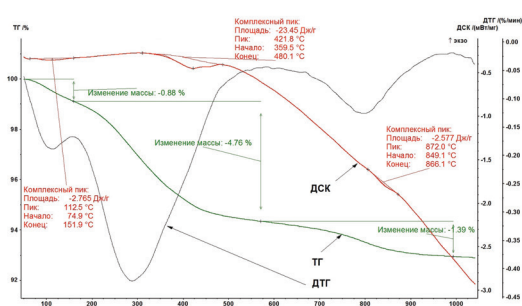
Для образцов были получены кривые ТГ-ДТГ-

ДСК в атмосфере гелия. Для образца 1 на кривой обнаружено три последовательных эндотермических эффекта. При дальнейшем нагревании обнаружен экзотермический эффект, отвечающий кристаллизации диоксида титана, а также эндотермический эффект, возникший за счет полного удаления органической составляющей и адсорбированной воды (рис. 6а).

Для образца 2 на кривой обнаружены три эндотермических эффекта, причем эффекты в интервале температур 70–155°C и 840–870°C небольшие по величине и не имеют явно выраженного экстремума (рис. 6б).



6a



6б

Рис. 6. Кривые ТГ-ДТГ-ДСК: а) для образца TiO_2 , неотожженного и пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re (образец 1); б) для образца TiO_2 , отожженного и пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re (образец 2).

Для образцов 1 и 2 были получены ИК-спектры, которые подтвердили наличие оксометилатного комплекса тантала, рения в матрице диоксида титана. Так, у образца 2 при 1169–1095 см⁻¹ обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Ta–O, а при 493 см⁻¹ – полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Re–O(R). У образца 1 при 1101 см⁻¹ обнаружены полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Ta–O, а при 742 см⁻¹ – полосы поглощения, соответствующие колебаниям связи Re–O.

У обоих образцов полосы поглощения при 3402 и 3389 см⁻¹ соответствуют колебаниям OH–группы молекул воды. Поглощение в области 1640, 1625 см⁻¹ обусловлено деформационными колебаниями молекул координационно-связанной или адсорбированной воды. При 1007 см⁻¹ присутствуют полосы поглощения, которые соответствуют колебаниям связи Ti–O. Имеются также полосы в области 630–620 см⁻¹, характерные для соединения с мостиковыми связями Ta–O, образующими «бесконечные цепи» M–O...M [13, 23].

Кроме того, были сняты рентгенограммы пропитанных образцов. Образец 1 рентгеноаморфен, как и

диоксид титана, полученный методом SAS, но по сравнению с исходным образцом у образца 1 за счет наличия других соединений уменьшилась интенсивность. У образца 2, наоборот, произошло увеличение интенсивности (рис. 7). Модификация диоксида титана – анатаз, со следующими параметрами решетки: $a=3.780(3)$; $c=9.483(3)$.

Сравнительная характеристика отожженного, отожженного и пропитанного диоксида титана, а также стандарта из базы ICDD-JCPDS представлена в табл. 2.

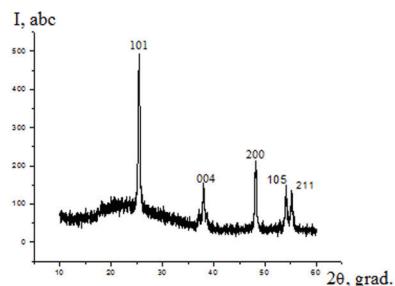


Рис. 7. Результаты рентгенофазового анализа для образца TiO₂, отожженного и пропитанного оксометилатным комплексом Ta и Re (образец 2).

Таблица 2. Сравнительная таблица рентгенометрических данных TiO₂

№	Экспериментальные данные						Данные ICDD-JCPDS: TiO ₂ (анатаз) – тетрагональная сингония (17560), параметры ячейки: $a=3.785$; $c=9.5714$	
	TiO ₂ , отожженный при 340° С, параметры ячейки: $a=3.785(3)$; $c=9.484(3)$			TiO ₂ , отожженный и пропитанный оксометилатным комплексом Ta и Re, параметры ячейки: $a=3.780(3)$; $c=9.483(3)$				
	Интенсивность, %	Брегговский угол, 2θ°	Межплоскостное расстояние, d, Å	Интенсивность, %	Брегговский угол, 2θ°	Межплоскостное расстояние, d, Å	Брегговский угол, 2θ°	hkl
1	100	25.37	3.511	100	25.42	3.504	25.32	101
2	25.1	37.91	2.373	22.5	37.98	2.369	37.83	004
3	35.1	48.11	1.891	44.7	48.15	1.89	48.09	200
4	19.2	54.11	1.695	21.7	54.08	1.696	53.93	105
5	20.5	55.06	1.668	22.7	55.18	1.665	55.09	211

Изучена каталитическая активность Ta–Re-системы, нанесенной на γ -Al₂O₃, в реакциях превращения этанола и его смеси с глицерином в алифатические углеводороды C₃–C₁₁, которые могут быть использованы в качестве компонентов моторных топлив или исходных веществ для широкого ряда нефтехимических процессов.

Найдено, что при температуре 350°C, объемной скорости подачи сырья 0.6 ч⁻¹ и давлении 5 ат (Не) этанол превращается в метан, этан-этиленовую фракцию, углеводороды C₃–C₈, оксигенаты и воду (рис. 8а, табл. 3). Выход целевой фракции углеводородов C₃–C₈ составляет 36% масс. из расчета на пропущенный углерод. Как видно из рис. 8, основными продуктами являются углеводороды с четным числом атомов углерода в своем скелете. Образование

небольшого количества углеводородов с нечетным числом атомов водорода, вероятно, свидетельствует о протекании процессов крекинга и метатезиса образующихся углеводородов.

В настоящее время интенсивно развивается процесс производства биодизеля, главным образом первого поколения, представляющего собой эфиры (метилаты или этилаты) жирных кислот. В результате образуется большое количество сопутствующего продукта – глицерина, содержащего значительные количества переэтерифицирующего спирта. Задача выделения чистого глицерина является весьма сложной и дорогостоящей. Поэтому представляется более перспективным использовать смесь глицерина и этанола для производства дополнительного количества топливных углеводородов путем одностадийной

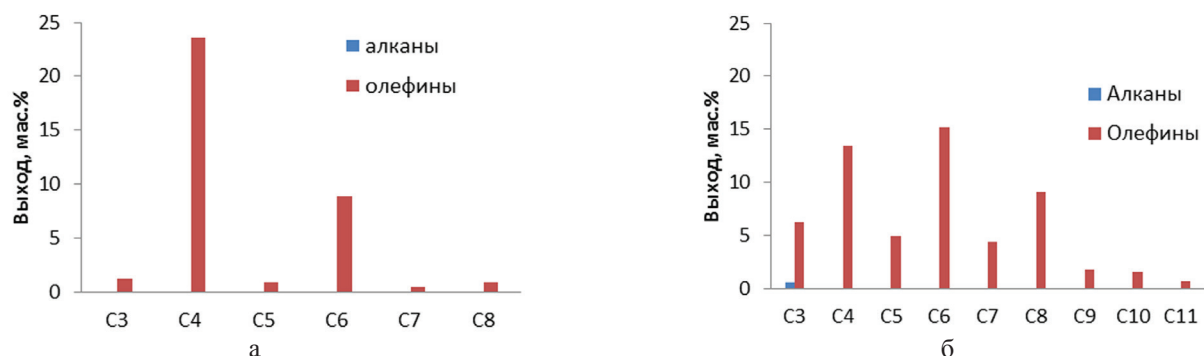


Рис. 8. Выход углеводородов в присутствии катализатора Re-Ta/Al₂O₃ (350°C, 5 ат., He, 0.6 ч⁻¹): а) продуктов превращения этанола; б) продуктов превращения смеси 20% об. глицерина и 80% об. этанола.

реакции кросс-конденсации, протекающей в идентичных условиях, что и описанный выше пример по конверсии этанола.

В результате совместного превращения смеси, содержащей 80% об. этанола и 20% об. глицерина, в присутствии катализатора Re-Ta/Al₂O₃ достигнут выход целевой фракции углеводородов C₃–C₁₁ 57.5% мас. (рис. 8б, табл. 4). Из представленных данных видно, что добавка глицерина увеличивает выход целевой фракции углеводородов на 21.5% мас. и на 40% мас. снижает образование этан - этиленовой фракции. Вероятно, этилен образуется на кислотных центрах катализатора и, как было установлено ранее, является тупиковым продуктом в присутствии металлоксидных катализаторов. В свою очередь, глицерин уже при температуре свыше 190°C превращается в акролеин, который может вступать во взаимодействие с образующимся на поверхности катализатора этиленом. В пользу данного предположения также свидетельствует тот факт, что в продуктах реакции значительно увеличивается количество углеводородов с нечетным числом атомов углерода (рис. 8б). Таким образом, протекает именно процесс кросс-конденсации углеводородных остовов различных субстратов.

Таблица 3. Выход основных продуктов превращения этанола и смеси этанола с глицерином (80 : 20) в присутствии катализатора Re-Ta/Al₂O₃ (350°C, 5 ат., He, 0.6 ч⁻¹)

Выход продуктов	Сырье	
	этанол %, мас.	этанол + глицерин, % мас.
метан	0.04	0.03
этан + этилен	59.78	19.83
углеводороды C ₃₊	35.90	57.42
оксигенаты	4.13	16.54
ароматика	0.00	3.49
CO+CO ₂	0.00	2.57
H ₂	0.15	0.12
	100.00	100.00

Таблица 4. Состав оксигенатов, получаемых в ходе конверсии смеси этанола с глицерином

Состав оксигенатов	Содержание, % мас.
ацетальдегид	1.87
диэтиловый эфир	6.36
бутаналь	1.64
бутанол	13.72
этилбутиловый эфир	17.41
гексанол	10.17
этилацетат	9.55
бутилацетат	6.73
этилгексиловый эфир	11.12
гексанол	12.28
октанол	9.14
	100

Интересно отметить, что в ходе совместной переработки этанола и глицерина получено 16.5% мас. оксигенатов, их состав представлен в табл. 4. Полученные соединения могут быть использованы без разделения в качестве компонентов дизельного топлива либо после разделения – как растворители или промежуточные продукты нефтехимии.

С целью определения оптимального соотношения этанола и глицерина в сырьевой смеси проведен ряд экспериментов с различными исходными концентрациями реагентов. Ниже представлены результаты конверсии смеси 60% этанола – 40% глицерина (рис. 9).

Выход целевой фракции углеводородов C₃–C₉ составил 44% мас., что на ~10% меньше, чем в вышеописанном примере с 20% глицерина. Главным образом, увеличение содержания глицерина в исходной смеси с этанолом способствует образованию кислородсодержащих соединений. Их количество увеличилось практически вдвое – до 30% масс. При дальнейшем увеличении доли глицерина в исходной смеси селективность реакции кардинально меняется: алифатические углеводороды практически не

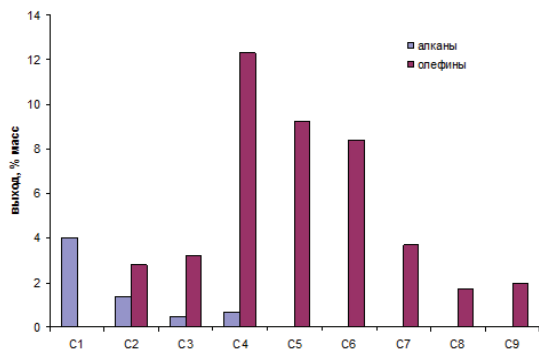


Рис. 9. Выход продуктов превращения смеси 60% этанола и 40% глицерина.

образуются, а образуется трудно идентифицируемая смесь оксигенатов, а также смолы, формирующиеся в результате полимеризации акролеина – продукта термического разложения глицерина. Вероятно, при избытке глицерина в системе поверхность катализатора заполняется молекулами акролеина и продуктами их взаимодействия, что препятствует попаданию этанола на активные центры и уменьшает вклад процесса кросс-конденсации. В пользу данного предположения косвенно свидетельствует и наличие непревращенного этанола в продуктах конверсии смеси 20% этанола и 80% глицерина.

Список литературы:

1. Моисеев И.И. // Химия и жизнь. 2015. № 8. С. 20–25.
2. Цодиков М. В., Яндиева Ф. А., Чистяков А. В., Губанов М. А., Гехман А. Е., Моисеев И.И. // Докл. АН [Doklady Chemistry]. 2012. Т. 447. № 5. С. 534–537.
3. Demirbas A. // Energy Edu Sci Technol. 2006. V. 16. P. 53–109.
4. Жарова П.А., Чистяков А.В., Завелев Д.Е., Кривенцов В.В., Якимчук Е.П., Крыжовец О.С., Петракова О.В., Дробот Д.В., Цодиков М.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2015. № 2. С. 337–345.
5. Чистяков А.В., Цодиков М.В., Мурзин В.Ю., Яндиева Ф.А., Зубавичус Я.В., Козицына Н.Ю., Гехман А.Е., Кривенцов В.В., Моисеев И.И. // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 266–281.
6. Флид В.Р., Леонтьева С.В., Эфрос И.Е., Манулик О.С., Цодиков М.В., Лахман Л.И. // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 4. С. 44–48.
7. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе и синтезе полимеров : <http://www.unn.ru/chem/neft/htmls/index.php?page=catalytic> (дата обращения 27.03.2014)
8. Цодиков М.В., Чистяков А.В., Губанов М.А., Хаджиев С.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И. // Изв.

Выводы

Получены образцы TiO_2 , которые охарактеризованы совокупностью методов (ДТА, ДСК, РФА) и показано, что отжиг при 340°C позволяет получать TiO_2 анатазной модификаций с удельной поверхностью $27.3 \text{ м}^2/\text{г}$, который может служить матрицей для нанесения активных компонентов катализаторов. Удельная поверхность TiO_2 , пропитанного оксометилатным комплексом тантала и рения, составила $3.7 \text{ м}^2/\text{г}$.

Выявлено различие результатов у неотожженных и отожженных образцов после проведения ДТА в кислороде и ДСК в аргоне.

Выявлено, что у TiO_2 пропитанного оксометилатным комплексом тантала и рения не изменяются параметры решетки, а, следовательно, и структура.

Получен метилат тантала и рения, который использован для получения катализаторов в реакциях кросс - конденсации и восстановительной дегидратации спиртов на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В ходе проведенных экспериментов показано, что присутствие в реакционной смеси катализатор $\text{aTa-Re/Al}_2\text{O}_3$ способствует превращению этанола и смеси этанола с глицерином в алифатические углеводороды $\text{C}_3\text{--C}_{11}$ с выходом, достигающим 57% масс. Установлено, что оптимальная содержание глицерина составляет 20% об., что обеспечивает снижение выхода тупиковой этан-этиленовой фракции на 40% масс. и одновременно увеличение выхода целевой фракции углеводородов – на 20% масс.

References:

1. Moiseev I.I. // Himija i zhizn' [Chemistry and Life]. 2015. № 8. P. 20–25.
2. Tsodikov M. V., Yandieva F.A., Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Gekhman A.E., Moiseev I.I. // Doklady AN [Doklady Chemistry]. 2012. V. 447. № 5. P. 534–537.
3. Demirbas A. // Energy Edu Sci Technol. 2006. V. 16. P. 53–109.
4. Zharova P.A., Chistyakov A.V., Zavelev D.E., Kriventsov V.V., Yakimchuk E.P., Kryzhovets O.S., Petrakova O.V., Drobot D.V., Tsodikov M.V. // Izvestiya RAN (Ser. khim.) [Rus. Chem. Bull.]. 2015. № 2. P. 337–345.
5. Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Murzin V.Yu., Yandieva F.A., Zubavichus J.A.V., Kozitsyna N.Yu., Gekhman A.E., Kriventsov V.V., Moiseev I.I. // Kinetika i kataliz (Kinetics and Catalysis). 2011. T. 52. № 2. P. 266–281.
6. Flid V.R., Leont'eva S.V., Efros I.E., Manulik O.S., Tsodikov M.V., Lakhman L.I. // Vestnik MITHT [Fine Chem. Tech.]. 2008. V. 3. № 4. P. 44–48.
7. Metallokompleksnyj kataliz v organicheskom sinteze i sinteze polimerov (Metal complex catalysis in organic synthesis and polymer synthesis) : <http://www.unn.ru/chem/neft/htmls/index.php?page=catalytic> (data obrashhenija 27.03.2014)
8. Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Gubanov M.A., Khadzhiev S.N., Gekhman A.E., Moiseev I.I. // Izvestiya RAN (Ser. khim.) [Rus. Chem. Bull.]. 2013. № 3. P. 819–828.

РАН. Сер. хим. 2013. № 3. С. 819–828.

9. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Зими́на Г.В., Смирнова И.Н., Фомичев В.В. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 6. С. 5–15.

10. Дробот Д.В., Щеглов П.А., Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н. // Неорган. материалы. 2007. Т. 43. № 5. С. 1–9.

11. Щеглов П.А. Моно-, би- и триметаллические оксоалкоксoproизводные (синтез, свойства и применение): автореф. дис. . . . канд. хим. наук. М., 2002. 25 с.

12. Turova N.Ya., Korolev A.V., Tchebukov D.E., Belocon A.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.I. // Polyhedron. 1996. V. 15. № 21. P. 3869–3880.

13. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений: пер. с англ. Л.В. Христенко / под ред. Ю.А. Пентина. М.: Мир, 1991. 536 с.

14. Hubert-Pfalzgraf L.G. // J. Materials Chem. 2004. V. 14. P. 3113–3123.

15. Nikonova O.A., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Shcheglov P.A., Drobot D.V. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2007. V. 52. Iss. 11. P. 1687–1693.

16. Гумеров Ф. // The Chemical Journal. Октябрь 2008. С. 26–30.

17. Смирнова К.А., Фомичев В.В., Дробот Д.В., Никишина Е.Е. // Тонкие химические технологии. 2015. Т. 10. № 1. С. 76–83.

18. Чистяков А.В. Превращение спиртов в алифатические углеводороды в присутствии гетерогенных катализаторов, содержащих наноразмерные моно- и биметаллические активные компоненты: дис. . . . канд. хим. наук. М., 2010. С. 6–20.

19. Карпов Ю.А., Савостин А.П., Сальников В.Д. Аналитический контроль в металлургическом производстве. М.: Академкнига, 2006. 352 с.

20. Топор Н.Д., Огородова Л.П., Мельчакова Л.В. Термический анализ минералов и неорганических соединений. М.: Изд-во МГУ, 1987. 188 с.

21. Хабас Т.А., Вакалова Т.В., Громов А.А., Кулинич Е.А. Рентгенофазовый анализ: методические указания. Томск: ТПУ, 2007. 40 с.

22. Ким Д.Г., Вершинина Е.А., Рыбакова А.В., Фролова Т.В. Лабораторные работы по органической химии: учебное пособие. Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2010. 230 с.

23. Тарасевич Б.Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы. М.: МГУ, 2012. 54 с.

9. Drobot D.V., Shcheglov P.A., Nikishina E.E., Lebedeva E.N., Zimina G.V., Smirnova I.N., Fomichev V.V. // Vestnik MITHT [Fine Chem. Tech.]. 2006. V. 1. № 6. P. 5–15.

10. Drobot D.V., Shcheglov P.A., Nikishina E.E., Lebedeva E.N. // Neorganicheskie materialy (Inorganic Materials). 2007. V. 43. № 5. P. 1–9.

11. Shcheglov P.A. Mono-, bi- i trimetallicheskie oksoalkoksoproizvodnye (sintez, svojstva i primeneniye) (Mono-, bi- and three-metallic oxoalkoxide (synthesis, properties and applications): abstracts of dissertation . . . Ph.D. (Chem.). Moscow, 2002. 25 p.

12. Turova N.Ya., Korolev A.V., Tchebukov D.E., Belocon A.I., Yanovsky A.I., Struchkov Yu.I. // Polyhedron. 1996. V. 15. № 21. P. 3869–3880.

13. Nakamoto K. Infkrasnye spektry neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij (Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds) : transl. from Engl. L.V. Hristenko / Ed. by Yu.A. Pentin. M.: Mir, 1991. 536 p.

14. Hubert-Pfalzgraf L.G. // J. Materials Chem. 2004. V. 14. P. 3113–3123.

15. Gumerov F. // The Chemical Journal. October, 2008. P. 26–30.

16. Nikonova O.A., Seisenbaeva G.A., Kessler V.G., Shcheglov P.A., Drobot D.V. // Rus. J. Inorgan. Chem. 2007. V. 52. Iss. 11. P. 1687–1693.

17. Smirnova K.A., Fomichev V.V., Drobot D.V., Nikishina E.E. // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2015. V. 10. № 1. P. 76–83.

18. Chistyakov A.V. Prevrashhenie spirtov v alifaticheskie uglevodorody v prisutstvii geterogennykh katalizatorov, soderzhashhih nanorazmernye mono- i bimetallicheskie aktivnye komponenty (The conversion of alcohols into aliphatic hydrocarbons in the presence of heterogeneous catalysts containing nanosized mono and bimetallic active components): dissertation Ph.D. (Chem.). Moscow, 2010. P. 6–20.

19. Karpov Yu.A., Savostin A.P., Sal'nikov V.D. Analiticheskij kontrol' v metallurgicheskomprouizvodstve (Analytical control in metallurgical production). M.: Akademkniga, 2006. 352 p.

20. Topor N.D., Ogorodova L.P., Mel'chakova L.V. Termicheskij analiz mineralov i neorganicheskikh soedinenij (Thermal analysis of minerals and inorganic compounds). M.: MGU Publ., 1987. 188 p.

21. Khabas T.A., Vakalova T.V., Gromov A.A., Kulnich E.A. Rentgenofazovyj analiz: (X-ray analysis : guidelines). Tomsk: TPU, 2007. 40 p.

22. Kim D.G., Vershinina E.A., Rybakova A.V., Frolova T.V. Laboratornye raboty po organicheskoy himii (Laboratory works on the organic chemistry: a tutorial). Chelyabinsk: Publ. Center YuUrGU, 2010. 230 p.

23. Tarasevich B.N. IK spektry osnovnykh klassov organicheskikh soedinenij. Spravochnye materialy. (IR spectra of general classes of organic compounds). M.: MGU Publ., 2012. 54 p.